



ep 1754

LeA 34,897 (8540\*14)

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

BULAN ET AL. :

SERIAL NO. 09/973,107 :

ART UNIT:

FILED: OCTOBER 9, 2001 :

EXAMINER:

FOR: PROCESS FOR PREPARING  
TRICHLOROSILANE :

#3  
D.B.  
RECEIVED  
JAN 14 2002  
TC 1700

Commissioner for Patents  
Washington, D.C. 20231

I hereby certify that this correspondence is being deposited with the United States Postal Service as First-Class Mail with sufficient postage in an envelope addressed to: Commissioner for Patents, Washington, D.C. 20231 on this 16<sup>th</sup> day of November, 2001.

By Barbara J. Mellich

SUBMISSION OF PRIORITY DOCUMENT

Sir:

Enclosed is the priority document (i.e., German Application No. 100 49 963.5) which was filed on October 10, 2000, by Bayer Aktiengesellschaft, Leverkusen/DE for the above-identified patent application.

Should the Patent Office have any questions concerning the enclosed priority document, the Office is invited to telephone the undersigned.

Respectfully submitted,

CONNOLLY BOVE LODGE & HUTZ LLP

By: William E. McShane

William E. McShane  
Registration No. 32,707  
Telephone: 302/658-9141

WEM:bjm

Enclosure: Priority Document  
::ODMAIMHODMAICB;173508;1

# BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND



## Prioritätsbescheinigung über die Einreichung einer Patentanmeldung

RECEIVED  
JAN 14 2002  
TC 1700

**Aktenzeichen:** 100 49 963.5

**Anmeldetag:** 10. Oktober 2000

**Anmelder/Inhaber:** Bayer Aktiengesellschaft, Leverkusen/DE

**Bezeichnung:** Verfahren zur Herstellung von Trichlorsilan

**IPC:** C 01 B 33/107

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der  
ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 10. Oktober 2001  
Deutsches Patent- und Markenamt  
Der Präsident  
Im Auftrag

Erund

### Verfahren zur Herstellung von Trichlorsilan

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Trichlorsilan  
5 durch Umsetzung von Silicium mit Siliciumtetrachlorid, Wasserstoff und gegebenenfalls Chlorwasserstoff in einem Wirbelbett in Gegenwart eines Katalysators.

Trichlorsilan  $\text{HSiCl}_3$  ist ein wertvolles Zwischenprodukt beispielsweise zur Herstellung von hochreinem Silicium, von Dichlorsilan  $\text{H}_2\text{SiCl}_2$ , von Silan  $\text{SiH}_4$  und von  
10 Organosiliciumverbindungen, die beispielsweise als Haftvermittler Verwendung finden.

Hochreines Silicium eignet sich beispielsweise für elektronische und photovoltaische Zwecke, etwa zur Herstellung von Solarzellen. Zur Herstellung von hochreinem  
15 Silicium wird beispielsweise metallurgisches Silicium in gasförmige Siliciumverbindungen, vorzugsweise Trichlorsilan, überführt, diese Verbindungen gereinigt und anschließend wieder in Silicium zurückgeführt.

Die Umsetzung von Silicium mit Siliciumtetrachlorid und Wasserstoff zu Trichlorsilan im Temperaturbereich von  $400^\circ\text{C}$  bis  $600^\circ\text{C}$  ist aus DE 33 11 650 C2 und CA-A-1,162,028 bekannt. Dieser Verfahrensweg hat besondere Bedeutung in den Fällen  
20 erlangt, in denen die Weiterverarbeitung des Trichlorsilans zwangsläufig zu einer Erzeugung von Siliciumtetrachlorid führt, weil dann der Zwangsanfall an Siliciumtetrachlorid direkt nutzbringend in Trichlorsilan rückumgewandelt werden kann. Das ist  
25 beispielsweise der Fall bei der Herstellung von Dichlorsilan und von Silan durch Disproportionierung von Trichlorsilan.

Dieses Verfahren kann als Teilschritt in verschiedene umfassendere kontinuierliche Prozesse integriert werden, z.B. in Prozesse zur Silan- oder Reinst-Silicium-Erzeugung.  
30

Beispielsweise werden in DE 33 11 650 C2 und CA-A-1,162,028 Verfahren zur Herstellung hochreinen Silans und von Reinst-Silicium offenbart, wobei in einem ersten Schritt die Umsetzung von metallurgischem Silicium mit Wasserstoff und Siliciumtetrachlorid zu Trichlorsilan erfolgt. Die Reaktion wird bei Temperaturen von etwa 400 bis 600°C und unter erhöhtem Druck größer 100 psi (6,89 bar) durchgeführt. Die Umsetzung unter erhöhtem Druck ist notwendig, um die Ausbeute an Trichlorsilan zu erhöhen. Im nachfolgenden Schritt erfolgt die Disproportionierung von Trichlorsilan zu Silan. Dabei entsteht zwangsläufig Siliciumtetrachlorid, das rezykliert und erneut der Umsetzung mit Wasserstoff und metallurgischem Silicium zugeführt wird. Das hergestellte Silan kann schließlich thermisch zu Reinst-Silicium und Wasserstoff zersetzt werden.

Es hat zahlreiche Versuche gegeben, die Herstellung von Trichlorsilan aus Silicium, Siliciumtetrachlorid und Wasserstoff effizienter zu gestalten. So wurde bereits in DE 33 11 650 C2 und CA-A-1,162,028 vorgeschlagen, ein Katalysatorsystem zuzusetzen.

Als besonders wirksam haben sich Kupferkatalysatoren erwiesen. Geeignete Kupferkatalysatoren sind gemäß DE 33 11 650 C2 beispielsweise Kupfermetall, Kupferchlorid und Gemische von Kupfermetall und Kupferoxid. Die eingesetzten Katalysatoren sollten sehr feinteilig sein, um eine möglichst homogene Verteilung des Katalysators auf der Siliciumoberfläche zu erreichen. Diese Anforderung wird zu meist von Metalloxidkatalysatoren erfüllt, die mit üblichen Mahlverfahren auf Korngrößen unterhalb 10 µm zerkleinert werden können. Andere geeignete, teilweise wirksamere Katalysatoren wie Metallchloride, sind in den angestrebten Feinheiten in der Regel nicht verfügbar.

Üblicherweise werden die Katalysatoren gemeinsam mit gemahlenem Silicium oder separat pneumatisch in das Wirbelbett eingetragen. Im Wirbelbett wird ein Teil des Katalysators wegen unzureichender Haftung an den Siliciumpartikeln mit den gasförmigen Reaktanden bzw. den Reaktionsprodukten direkt aus dem Wirbelbett aus-

getragen und steht somit nicht mehr für die Reaktion zur Verfügung. Dies führt zu einem höheren Bedarf an Katalysator als für die Reaktion notwendig ist, was die Wirtschaftlichkeit des Verfahrens zur Herstellung von Trichlorsilan aufgrund des in der Regel hohen Preises der Katalysatoren beeinträchtigt. Ein weiterer Nachteil dieses Vorgehens ist, dass die Reaktion von Silicium mit Siliciumtetrachlorid und Wasserstoff erst nach einer langen Initiierungsphase startet, wodurch die Raum-Zeit-Ausbeute des Wirbelbettreaktors vermindert wird.

Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung bestand darin, ein Verfahren zur Herstellung von Trichlorsilan zur Verfügung zu stellen, dass die genannten Nachteile nicht aufweist.

Es wurde nun überraschend gefunden, dass bei intensiver Vermischung des Siliciums mit dem Katalysator vor der Zugabe in den Reaktor, in dem die Umsetzung zu Trichlorsilan erfolgt, der Verbrauch an Katalysator deutlich verringert wird und höhere Raum-Zeit-Ausbeuten erreicht werden.

Gegenstand der Erfindung ist somit ein Verfahren zur Herstellung von Trichlorsilan durch Reaktion von Silicium mit Siliciumtetrachlorid, Wasserstoff und gegebenenfalls Chlorwasserstoff unter Verwendung von Katalysatoren, welches dadurch gekennzeichnet ist, dass das Silicium vor der Reaktion mit dem Katalysator intensiv vermischt wird.

Die Reaktion wird vorzugsweise in einem Wirbelbett bei einer Temperatur von 400 bis 800°C, besonders bevorzugt von 450 bis 600°C durchgeführt.

Vorteilhaft beträgt der Druck, bei dem die Reaktion durchgeführt wird 1 bis 40 bar, bevorzugt 20 bis 25 bar.

Im erfindungsgemäßen Verfahren kann beliebiges Silicium eingesetzt werden. Es kann beispielsweise ein metallurgisches Silicium eingesetzt werden. Unter metallur-

gischem Silicium wird dabei Silicium verstanden, das bis etwa 3 Gew.-% Eisen, 0,75 Gew.-% Aluminium, 0,5 Gew.-% Calcium und weitere Verunreinigungen enthalten kann, wie sie üblicherweise in Silicium zu finden sind, das durch carbothermische Reduktion von Silicium gewonnen wurde.

5

Vorzugsweise wird das Silicium in granularer Form, besonders bevorzugt mit einem mittleren Korndurchmesser von 10 bis 1000  $\mu\text{m}$ , insbesondere bevorzugt von 100 bis 600  $\mu\text{m}$ , eingesetzt. Der mittlere Korndurchmesser wird dabei als Zahlenmittel der Werte bestimmt, die sich bei einer Siebanalyse des Siliciums ergeben.

10

Das Molverhältnis von Wasserstoff zu Siliciumtetrachlorid kann bei der erfindungsgemäßen Umsetzung beispielsweise 0,25:1 bis 4:1 betragen. Bevorzugt ist ein Molverhältnis von 0,6:1 bis 2:1.

15

Bei der erfindungsgemäßen Umsetzung kann Chlorwasserstoff zugegeben werden, wobei die Menge an Chlorwasserstoff in weiten Bereichen variiert werden kann. Bevorzugt wird Chlorwasserstoff in einer solchen Menge zugegeben, dass ein Molverhältnis von Siliciumtetrachlorid zu Chlorwasserstoff von 1:0 bis 1:10, besonders bevorzugt von 1:0 bis 1:1 resultiert.

20

Bevorzugt wird mit Zugabe von Chlorwasserstoff gearbeitet.

25

Zum Mischen von Katalysator und Silicium werden vorzugsweise Apparate eingesetzt, die eine sehr intensive Vermischung gewährleisten. Hierfür eignen sich besonders Mischer mit rotierenden Mischwerkzeugen. Solche Mischer sind beispielsweise in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Volume B2, Unit Operations I, S.27-1 bis 27-16, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim beschrieben. Besonders bevorzugt werden Pflugscharmischer eingesetzt.

30

Bei dem intensiven Mischen kann der Katalysator weiter zerkleinert werden, was beim Mischvorgang zu einer sehr guten Verteilung und einer sehr guten Anhaftung

des Katalysators auf der Siliciumoberfläche führt. Somit eignet sich das erfindungsgemäße Verfahren auch für den Einsatz von Katalysatoren, die nicht feinteilig verfügbar sind bzw. nicht auf die erforderliche Feinheit zerkleinerbar sind.

- 5 Die Zeit für die Vermischung von Silcium und Katalysator beträgt vorzugsweise 1 bis 60 Minuten. Längere Mischzeiten sind in der Regel nicht erforderlich. Besonders bevorzugt sind Mischzeiten von 5 bis 20 Minuten.

- 10 Die intensive Vermischung von Katalysator und Silicium kann beispielsweise in inerter Atmosphäre oder in Gegenwart von Wasserstoff oder anderen reduzierend wirkenden Gasen, beispielsweise Kohlenmonoxid erfolgen. Dies verhindert unter anderem die Bildung einer oxidischen Schicht auf den einzelnen Siliciumpartikeln. Eine solche Schicht verhindert den direkten Kontakt zwischen Katalysator und Silicium, wodurch die Umsetzung mit Siliciumtetrachlorid, Wasserstoff und gegebenenfalls Chlorwasserstoff zu Trichlorsilan entsprechend schlechter katalysiert würde.
- 15

- 20 Eine inerte Atmosphäre kann beispielsweise durch den Zusatz eines inerten Gases während des Vermischungsvorgangs erzeugt werden. Geeignete inerte Gase sind beispielsweise Stickstoff und/oder Argon.

Bevorzugt erfolgt die Vermischung von Silicium und Katalysator in Gegenwart von Wasserstoff.

- 25 Als Katalysator können prinzipiell alle für die Umsetzung von Silicium mit Siliciumtetrachlorid, Wasserstoff und gegebenenfalls Chlorwasserstoff bekannten Katalysatoren eingesetzt werden.

- 30 Besonders geeignete Katalysatoren für das erfindungsgemäße Verfahren sind Kupferkatalysatoren und Eisenkatalysatoren. Beispiele hierfür sind Kupferoxidkatalysatoren (z.B. Cuprokat<sup>®</sup>, Hersteller Norddeutsche Affinerie), Kupferchlorid ( $\text{CuCl}$ ,  $\text{CuCl}_2$ ),

Kupfermetall, Eisenoxide (z.B.  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), Eisenchloride ( $\text{FeCl}_2$ ,  $\text{FeCl}_3$ ) und deren Mischungen.

Bevorzugte Katalysatoren sind Kupferoxidkatalysatoren und Eisenoxidkatalysatoren.

5

10

Es hat sich insbesondere beim Einsatz von Kupferoxidkatalysatoren und Eisenoxidkatalysatoren als vorteilhaft erwiesen, die Vermischung mit Silicium bei einer Temperatur von 100 bis 400°C, vorzugsweise bei 130 bis 350°C durchzuführen. Bei dieser Vorgehensweise werden an den Katalysatoren anhaftende Reste von Feuchtigkeit entfernt, die die Reaktion von Silicium mit  $\text{SiCl}_4$ ,  $\text{H}_2$  und gegebenenfalls  $\text{HCl}$  negativ beeinflussen. Darüberhinaus wird durch diese Vorgehensweise eine verbesserte Anhaftung von Katalysator an die Siliciumoberfläche erreicht, wodurch Verluste an Katalysator im Wirbelbett weitgehend vermieden werden.

15

Es ist auch möglich, Mischungen aus Kupfer- und/oder Eisenkatalysatoren mit weiteren katalytisch aktiven Bestandteilen einzusetzen. Solche katalytisch aktiven Bestandteilen sind beispielsweise Metallhalogenide, wie z.B. Chloride, Bromide oder Iodide des Aluminiums, Vanadiums oder Antimons.

20

Vorzugsweise beträgt die Menge an eingesetztem Katalysator berechnet als Metall 0,5 bis 10 Gew.-%, insbesondere bevorzugt 1 bis 5 Gew.-%, bezogen auf die Menge an eingesetztem Silicium.

25

Die Wahl des Reaktors, in dem die erfindungsgemäße Umsetzung erfolgen soll, ist nicht kritisch, solange der Reaktor unter den Reaktionsbedingungen hinreichende Stabilität aufweist und den Kontakt der Ausgangsstoffe erlaubt. Beispielsweise kann in einem Festbettreaktor, einem Drehrohrofen oder einem Wirbelbettreaktor gearbeitet werden. Die Reaktionsführung in einem Wirbelbettreaktor ist bevorzugt.

30

Das nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellte Trichlorsilan kann beispielsweise zur Herstellung von Silan und/oder Reinst-Silicium verwendet werden.



Demnach betrifft die Erfindung auch ein Verfahren zur Herstellung von Silan und/oder Reinst-Silicium ausgehend von Trichlorsilan, das nach dem oben beschriebenen Verfahren erhalten wird.

5

Bevorzugt wird das erfindungsgemäße Verfahren in ein Gesamtverfahren zur Herstellung von Silan und/oder Reinst-Silicium integriert.

10

Besonders bevorzugt wird das erfindungsgemäße Verfahren in ein Verfahren zur Herstellung von Silan und/oder Reinst-Silicium integriert, das aus folgenden Schritten besteht:

15

1. Trichlorsilan-Synthese nach dem erfindungsgemäßen Verfahren mit anschließender destillativer Isolierung des erzeugten Trichlorsilans und Rückführung des nicht umgesetzten Siliciumtetrachlorids und gewünschtenfalls des nicht umgesetzten Wasserstoffs.
2. Disproportionierung des Trichlorsilans zu Silan und Siliciumtetrachlorid über die Zwischenstufen Dichlorsilan und Monochlorsilan an basischen Katalysatoren, vorzugsweise Amingruppen enthaltenden Katalysatoren, in apparativ zweistufiger oder einstufiger Ausführung und Rückführung des erzeugten, als Schwersieder anfallenden Siliciumtetrachlorids in die erste Verfahrensstufe.
3. Verwendung des Silans in der im vorangehenden Schritt anfallenden Reinheit oder Reinigung des Silans auf die vom weiteren Verwendungszweck geforderte Reinheit, vorzugsweise durch Destillation, besonders bevorzugt durch Destillation unter Druck.

20

25

und gegebenenfalls

30

4. Thermische Zersetzung des Silans zu Reinst-Silicium, üblicherweise oberhalb 500°C. Neben der thermischen Zersetzung an elektrisch beheizten Reinst-Silicium-Stäben ist dazu die thermische Zersetzung in einem Wirbelbett aus

Reinst-Silicium-Partikeln geeignet, besonders wenn die Herstellung von solar grade Reinst-Silicium angestrebt ist. Zu diesem Zweck kann das Silan mit Wasserstoff und/oder mit Inertgasen im Mol-Verhältnis 1:0 bis 1:10 gemischt werden.

**Patentansprüche**

1. Verfahren zur Herstellung von Trichlorsilan durch Reaktion von Silicium mit Siliciumtetrachlorid, Wasserstoff und gegebenenfalls Chlorwasserstoff unter Verwendung von Katalysatoren, dadurch gekennzeichnet, dass das Silicium vor der Reaktion mit dem Katalysator intensiv vermischt wird.
2. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Vermischung des Siliciums mit dem Katalysator in einem Mischer mit rotierenden Mischwerkzeugen erfolgt.
3. Verfahren gemäß Anspruch 1 bis 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Mischzeit 1 bis 60 Minuten, vorzugsweise 5 bis 20 Minuten beträgt.
4. Verfahren gemäß Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass als Katalysator ein Kupferkatalysator oder ein Eisenkatalysator eingesetzt wird.
5. Verfahren gemäß Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass als Katalysator ein Kupferoxidkatalysator oder ein Eisenoxidkatalysator eingesetzt wird.
6. Verfahren gemäß Anspruch 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Vermischung von Silicium und Katalysator bei einer Temperatur von 100 bis 400°C, vorzugsweise bei 130 bis 350°C erfolgt.
7. Verfahren gemäß Anspruch 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Vermischung von Silicium und Katalysator in Gegenwart von Wasserstoff erfolgt.
8. Verfahren gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Reaktion bei einem Druck von 1 bis 40 bar (absolut) durchgeführt wird.

5

9. Verfahren gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass die Reaktion bei Temperaturen von 400 bis 800°C durchgeführt wird.
10. Verfahren zur Herstellung von Silan und/oder Reinst-Silicium, dadurch gekennzeichnet, dass von Trichlorsilan ausgegangen wird, das gemäß wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 9 erhalten wird.

Verfahren zur Herstellung von Trichlorsilan

**Z u s a m m e n f a s s u n g**

Verfahren zur Herstellung von Trichlorsilan durch Reaktion von Silicium mit Siliciumtetrachlorid, Wasserstoff und gegebenenfalls Chlorwasserstoff unter Verwendung von Katalysatoren, wobei das Silicium vor der Reaktion mit dem Katalysator intensiv vermischt wird.